

# Arseniato de plomo para uso agrícola

## NORMAS PARA SU IDENTIFICACION Y ANALISIS (1)

SIXTO PUGA PREGO  
Químico Industrial

por

ARMANDO CAPDEVILA  
Químico Industrial

Del Personal Técnico del Instituto de Q. Industrial

### — I —

Desde hace unos pocos años y, tanto por iniciativa como por sostenido empeño del Instituto de Química Industrial, se viene generalizando en nuestro país, el uso del ARSENIATO DE PLOMO "en polvo" para combatir —con muy satisfactorios resultados— determinadas plagas que azotan a la agricultura y a la fruticultura. Este producto sustituye casi totalmente al arseniato en pasta, que resultaba poco económico y que además acusaba un bajo tenor arsenical.

Ahora bien, los arseniats de plomo en polvo, que el comercio ofrece pueden encerrar una composición química que no resulte enteramente correcta para el uso agrícola; pues pueden estar constituidos (aparte de otras impurezas) por mezclas de arseniato monodí y triplúmbicos, mismo de arseniats básicos; todo ésto como consecuencia del grado de técnica o naturaleza del proceso observado en la fabricación industrial de este producto, pues son variados los arsenicales obtenidos al hacer reaccionar las sales de plomo con los arseniats elegidos en cada caso.

En consecuencia —y para nuestro medio, que aún no ha generalizado la técnica analítica para esta clase de productos— resulta oportuna toda comunicación sobre tentativas, especificaciones y adaptaciones realizadas por los suscritos en los Laboratorios de Fábrica del Instituto de Química Industrial, en ocasión de haber actuado en gran número de informes, análisis, etc. sobre Arseniato de Plomo en Polvo para uso agrícola.

### — II —

Comunicaciones que hemos tenido a la vista, por ejemplo, la del doctor Hércules Corti (Presidente de la Comisión de Insecticidas y Fungicidas del Ministerio de Agricultura de la Nación Argentina) de fecha Julio de 1938; como otra del Ingeniero Carlos Escalante, hijo, transcribiendo las especificaciones seguidas u observadas en el Laboratorio Químico de la Estación Experimental de Geneve (New York) de la Universidad de Cornewll, fecha Noviembre de 1938, como así también en obra de especialización, se considera como cuestión fundamental que el arseniato de plomo en polvo para uso agrí-

(1) Trabajo presentado a las Sesiones Químicas Rioplatenses (1ª Reunión), realizadas en Diciembre de 1940 en Montevideo.

cola, debe consistir esencialmente en **"ARSENIATO DIPLUMBICO"** de fórmula  $(AsO_4H)_2Pb_2$  o simplificando:  $AsO_4H Pb_2$ , el cual es considerado como el arsenical de plomo de máxima actividad, muy estable y de buena regularidad para tales aplicaciones (pulverización).

Por otra parte, nuestras tentativas de análisis confirman igualmente que debe encararse el proceso analítico, investigando principalmente los siguientes puntos:

- 1º Apreciación de humedad y del agua de interposición. Los buenos productos no pasan de 0.30 %, pero hemos encontrado partidas con 1 y hasta 2 %. Esto último atribuible a mal cierre de los envases.
- 2º Determinar la presencia —y si es posible la naturaleza— del agente emulsionante ("sprider") que pudieran haberle adicionado al arseniato.  
Aconsejamos tolerar como máximo un 3 % de "sprider".
- 3º Apreciar la naturaleza del producto o del colorante que se haya adicionado como **"desnaturalizante"**.
- 4º Asegurarse que ni el emulsionante ni el desnaturalizante, ni ninguna otra impureza, contenida en el arseniato de plomo pueda influir o contrariar los resultados del análisis químico. Por ejemplo la rebusca de oxidantes, pues nuestra experiencia indica que casi todos los arseniatos comerciales contienen pequeñas cantidades de nitratos.
- 5º Determinar cuantitativamente el arsénico del arseniato, en la forma siguiente:
  - a) Arsénico total.
  - b) Arsénico pentavalente (De-arseniato).
  - c) Arsénico de arseniato insoluble. Tolerancia hasta 0.5 % expresado en  $As_2O_5$ .
  - d) Arsénico de arseniato soluble en agua. No debe sobrepasar de 0.2 % (exp. en  $As_2O_3$ ).  
Se admite que empieza a ser peligroso para las plantas de follaje tierno, un arseniato con 0.5 % (exp.  $As_2O_3$ ) de arsénico soluble en agua. Los buenos arseniatos de plomo en polvo, sólo acusan desde trazas a 0.10 % (exp.  $As_2O_3$ ).
  - e) Investigar si el plomo está totalmente combinado al arsénico por ejemplo, ausencia de algún óxido, acetato, carbonato, etc. de plomo.
  - f) Ausencia de calcio pues existiendo éste, el plomo debe precipitarse como cromato de plomo con el cual se obtiene una aproximación de 0.10 a 0.20 %. Por otra parte si existiera arseniato de calcio mezclado, debe considerársele como adulteración. El contenido en plomo (exp. en  $Pb O$ ) prácticamente puede oscilar entre 61,5 y 63,5 %, según variación del contenido en  $As_2O_5$ .
  - g) El grado de finura de un arseniato de plomo para uso agrícola es detalle de importancia (al igual de lo que sucede

con los azufres para viña). Naturalmente que modernamente se adicionan agentes emulsores ("sprider") que facilitan la suspensión del arseniato en el medio acuoso, pero hemos constatado que productos conteniendo "sprider" han acusado una finura sobresaliente.

Estimamos que deberán poseer una densidad aparente de 0.4 o que el 90 % del arseniato suspendido en benzol atraviesa un tamiz Standard N° 350.

- h) Considerar como muy bueno a un arseniato de plomo para uso agrícola, cuando se le calcule un contenido de 97 a 98 % de di-plúmbico. Como bueno, cuando ese contenido resulte de 95 a 96 %.

### — III —

De manera que si un arseniato de plomo en polvo para uso agrícola, es considerado tanto más apto, cuanto mayor y cuanto más claramente definida resulte su composición como compuesto "di plúmbico", adquiere entonces verdadero interés toda tentativa en el sentido de que tienda a permitir —aunque sea indirectamente— el calcular con bastante aproximación el porcentaje de di-plúmbico en un producto comercial. Directamente, por análisis, no conocemos métodos serios que lo determinen; actualmente estudiamos el comportamiento frente a indicadores coloreados.

A continuación consideramos primeramente algunas expresiones teóricas. Un arseniato a 100 % de di-plúmbico sería el que acusase 33,11 % de  $As_2O_5$  (totalmente pentavalente) y 64,29 % de plomo (exp. Pb O).

En nuestro laboratorio hemos adoptado las relaciones siguientes:

$$\text{para arseniato mono-plúmbico } \frac{Pb}{2As} = 1.382$$

$$\text{para arseniato di-plúmbico } \frac{Pb}{As} = 2.764$$

$$\text{para arseniato tri-plúmbico } \frac{3 Pb}{2 As} = 4.146$$

Las que luego relacionaremos con esta otra relación práctica:

$$\frac{Pb \text{ (combinado al arseniato)}}{As \text{ (pentavalente encontrado)}}$$

cuyos valores nos son dados por el análisis químico. Ahora, de acuerdo a prácticas realizadas por nosotros, podemos afirmar que en todos los casos la tendencia es la de formarse mezcla de di y de tri-plúmbico, lo que prácticamente descarta la existencia de mono-plúmbico, de manera que todo se reduce entonces a tener en cuenta en los cálculos la posibilidad de esos dos compuestos. Nuestro

razonamiento es ahora el siguiente: Hecha la relación práctica, si el factor obtenido es menor a  $2.764 = 100\%$  se hace la proporción del caso. Si el factor obtenido es superior a  $2,764 = 100\%$  se hace igualmente la proporción y luego réstase de cien la cifra que lo sobrepasa.

Es frecuente ver que muchas Oficinas técnicas de algunos estados Norteamericanos y también Sudamericanos, toman como base para sus adquisiciones de arseniato de plomo en polvo, un mínimo de  $30\%$  de  $As_2O_5$  y un  $62\%$  de  $PbO$ . Tal punto de vista, sería sentar el precedente de aceptar un producto que en el mejor de los casos sólo contendría una riqueza de:

$$\begin{array}{rcl} As_2O_5 & X & \text{Factor} = \text{Di-plúmbico} \\ 30 & X & 3,02 = 90,6\% \end{array}$$

evidentemente como puede observarse resultaría una riqueza muy baja; por otra parte un  $62\%$  de  $PbO$  no forma una combinación ni aproximadamente equivalente al citado  $30\%$  de  $As_2O_5$ .

La buena industria prepara hoy día arseniato de plomo para uso agrícola, que acusan de  $31,5$  a  $32,5\%$  de  $As_2O_5$  (pentavalente encontrado) combinado a una cantidad de plomo que es casi la correcta para que la composición resulte di-plúmbica.

#### — IV —

Se han realizado en nuestro Laboratorio diversas tentativas con el fin de obtener arseniato di-plúmbico lo más puro posible que permitiera comprobar o rectificar los puntos siguientes:

- a) Si siempre se forman mezclas o si había seguridad de llegar a un producto enteramente puro.
- b) Si era necesario tener valorado con arseniato di-plúmbico puro, los reactivos usados en el proceso yodométrico elegido para el análisis.

El resultado de estas investigaciones ha sido el siguiente:

- a') Que modificando en algunos aspectos la técnica aconsejada por Official and Tentative Methods of Analysis the Association on of Official Agricultural Chemist, edición de 1938 y por Pascal (Traité de Chimie Mineral), se ha obtenido con relativa facilidad Arseniato Di-plúmbico puro con las siguientes características:

$33,11\%$  de  $As_2O_5$  (totalmente pentavalente) y  $62,29\%$  de plomo en óxido de plomo libre de arseniatos y arsénico soluble en agua.

- b') Hemos constatado que teniendo los reactivos valorados mediante bicromato de potasio certificado no es necesario valorarlo por arseniato diplúmbico puro.

Por otra parte estimamos que deberá seguirse las prescripciones establecidas por la Official and Tentative Methods of Analysis the Association Chemist on of Official Agricultural Chemist, edición 1938, para la determinación de arsénico pentavalente, pues por otros métodos hemos encontrado resultados muy bajos.

## COMPLEMENTO NUMERICO DEL TRABAJO PRESENTADO A LAS SESIONES QUIMICAS RIOPLATENSES

### Resumen de normas prácticas para el análisis y preparación del ARSENIATO DI- PLUMBICO

#### Parte analítica:

Ársénico total, arsénico de arsenito y arsénico soluble en agua se siguen exactamente las técnicas establecidas por la OFFICIAL AND TENTATIVE METHOD OF ANALYSIS THE ASSOCIATION OF AGRICULTURAL CHEMISTS, año 1938.

En lo que respecta a arsénico de arseniato en nuestro laboratorio se ha obtenido excelente resultado al evitar en lo posible la evaporación del HCL utilizado en la disolución del arseniato contrariamente a los métodos que preconizan una evaporación total al baño maría y nueva disolución.

En lo concerniente a arsénico soluble en agua siguiendo el método del standard Method of Analysis (Scott) los resultados obtenidos han sido dudosos.

Aún mismo el método Americano utilizado y citado por nosotros debería ejecutarse con sumo cuidado, advirtiéndose de que cuando las muestras son muy pobres en arsénico soluble en agua, las pruebas deberán repetirse hasta obtener resultados concordantes para este tipo de arsénico.

#### PREPARACION DEL ARSENIATO DI- PLUMBICO PURO

La técnica con la cual obtuvimos mejor resultado por ser más práctica (es la preconizada por Pascal proc. Shulten, con la única modificación de utilizar exceso de Arseniato de Sodio con siete mol. de agua) y al disolver y diluir precipitar sobre baño maría gota a gota con amoníaco al 3 %. Se obtiene así un Di-Plúmbico totalmente cristalizado en el sistema monoclinico y sobre cuyas características las detallamos más abajo.

La técnica preconizada por el método americano ya citada también la hemos ligeramente modificado en lo siguiente: utilizamos arseniato di-sódico en lugar de arseniato mono-potásico el cual vertimos sobre la sal soluble de plomo, a la inversa de lo que indican esos autores. Se disuelve el precipitado en la menor cantidad de ácido y luego precipitamos mediante una cantidad de agua veinte a treinta veces mayor que el ácido Nítrico empleado en la disolución, lavamos por decantación diez veces empleando igual canti-

dad de agua fría (recientemente hervida). Filtramos sobre filtros de cuarzo se repite el lavado por diez veces más utilizando en cada lavado una cantidad que resulte aprox. dos veces el peso del arseniato obtenido el cual presenta un bellissimo aspecto nacarado, aunque no acusa una cristalización con sistema bien definido. Su forma son láminas; a continuación señalamos sus características analíticas.

## ANALISIS N° 1

ELEMENTOS	Técnica de Shulten Mod	Técnica Americana Mod
Arsénico total expresado en $As_2O_5$	33,14 %	33,14 %
Arsénico de Arseniato expresado en $As_2O_5$	33,11 %	33,17 %
Arsénico de Arsenito expresado en $As_2O_3$	no cont.	no cont.
Arsénico soluble en agua exp. en $As_2O_5$	no cont.	no cont.
Plomo expresado en $PbO$	64,29 %	64,293 %

## ANALISIS N° 2

Arsénico total expresado en $As_2O_5$	33,12 %	33,11 %
Arsénico de Arseniato expresado en $As_2O_5$	33,104 %	33,14 %
Arsénico de Arsenito expresado en $As_2O_3$	no cont.	no cont.
Arsénico soluble en agua exp. en $As_2O_5$	no cont.	no cont.
Plomo expresado en $PbO$	64,32 %	64,29 %

## ANALISIS N° 3

Arsénico total expresado en $As_2O_5$	33,11 %	33,12 %
Arsénico de Arseniato expresado en $As_2O_5$	33,042 %	33,16 %
Arsénico de Arsenito expresado en $As_2O_3$	no cont.	no cont.
Arsénico soluble en agua exp. en $As_2O_5$	no cont.	no cont.
Plomo expresado en $PbO$	64,29 %	64,287 %